PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-181494

(43)Date of publication of application: 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C11D 7/60

C11D 1/72

C11D 3/37

C11D 7/08

C11D 7/26

H01L 21/304

(21) Application number: **09-358117**

(71)Applicant: KAO CORP

(22)Date of filing:

25.12.1997

(72)Inventor: KITAZAWA KOZO

HORIO YASUNORI

(54) **DETERGENT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent composition having excellent cleanability of a semiconductor substrate or a semiconductor element stuck with solid fine particles and oily stain and slight in foaming properties and to provide a method for cleaning, having excellent cleanability of a semiconductor substrate or a semiconductor element stuck with solid fine particles and oily stain and slight in foaming properties.

SOLUTION: This detergent composition for a semiconductor substrate or a semiconductor element contains a polycarboxylic acid compound comprising at least one selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid as a monomer component, obtained by using ≥20 mol.% of the monomer component based on the whole monomer components and having 500-150,000 weight-average molecular weight. The method for cleaning a semiconductor substrate or a semiconductor element comprises cleaning by using this detergent composition.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-181494

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51) Int.Cl. ⁸		識別記号		FΙ						
C11D	7/60			C1	l D	7/60				
	1/72					1/72				
	3/37					3/37				
	7/08					7/08				
	7/26					7/26				
	.,		審查請求	未請求	請求項	夏の数8	OL	(全	16 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	}	特膜平9-358117		(71)	出願人					
							式会社		al olde List We	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
(22)出顧日		平成9年(1997)12月25日		(70)				日本相	南矛勒 門	「1丁目14番10号
				(72)発明者		北澤 宏造 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所				
							1中祭13	3 4金 片	B 16.1	THE TAX THE PROPERTY OF
				(70)	発明者	内 堀尾	dd Hi			
				(12)	光			2/ 3& -	你 龙耳	株式会社研究所
						内	11H42619	O-T-HELY	10 1 CT	**************************************
				(74)	代理人		:細田	老	故	
				(14)	10年八	开摇工	. 1911	737	e e	

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57)【要約】

【課題】固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板 又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗 浄剤組成物を提供すること、並びに固体状微粒子や油性 汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優 れ、かつ泡立ちの少ない洗浄方法を提供すること。

【解決手段】アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500~15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物、並びに該洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500*

1

*~15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物。

【請求項2】 モノマー成分として、さらに一般式

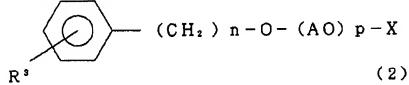
(1): 【化1】

$$CH_2 = C < R^2$$
 $C = C - (AO) m - R^1$
 $C = C < R^2$
 $C = C - (AO) m - R^1$
 $C = C < C - (AO) m - R^1$
 $C = C < C - (AO) m - R^1$

(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子数 $1\sim 1$ 8 の炭化水 素基又は炭素原子数 $1\sim 1$ 8 のアシル基を示す。 R^2 は 水素原子又はメチル基を示す。 A O はエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。 m は $1\sim 1$ 0 0 の整数を示す。) で示される化合物を、全モノマー※

※成分の使用量の5~70モル%使用する請求項1記載の 洗浄剤組成物。

【請求項3】 一般式(2): 【化2】



(式中、 R^3 は水素原子、炭素原子数 $1\sim5$ のアルキル基又は炭素原子数 $2\sim5$ のアルケニル基を示す。 A O はエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。 X は水素原子、炭素原子数 $1\sim4$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim4$ のアシル基を示す。 n は $0\sim2$ の整数を示す。 p は $1\sim8$ の整数を示す。) で示される化合物、及び一般式(3):

 $R^{5} - O - (AO) p - X$ (3)

(式中、 R^5 は炭素原子数 $1\sim6$ のアルキル基、炭素原 30子数 $2\sim6$ のアルケニル基又は炭素原子数 $1\sim6$ のアシル基を示す。A Oはエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。X は水素原子、炭素原子数 $1\sim4$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim4$ のアシル基を示す。P は $1\sim8$ の整数を示す。P で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1 種をさらに含有してなる請求項1 又は2 記載の洗浄剤組成物。

【請求項4】 非イオン界面活性剤をさらに含有してなる請求項1~3いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項5】 非イオン界面活性剤が、一般式(4): R⁷-O-(AO)r-X (4)

(式中、 R^7 は炭素原子数 $8\sim1$ 8のアルキル基、炭素原子数 $8\sim1$ 8のアルケニル基、炭素原子数 $8\sim1$ 8のアルタニル基又は炭素原子数 1 $4\sim1$ 8のアルキルフェノール基を示す。 A 0 はエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。 X は水素原子、炭素原子数 $1\sim4$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim4$ のアルルル基又は炭素原子数 $1\sim4$ のアシル基を示す。 1 で示される化合物である請求項 4 記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】 塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、蟻酸及び酢 50

酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種をさらに含有してなり、p Hが 0. $1\sim6$ である請求項 $1\sim5$ いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項7】 アンモニア、アミノアルコール、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリン及び水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種をさらに含有してなり、p Hが $8 \sim 1$ 4 である請求項 $1 \sim 5$ いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項8】 請求項1~7いずれか記載の洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンウエハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する際に使用される、有機あるいは無機の微細な異物及び油分の除去に有効な、発泡性の少ない洗浄剤組成物及びそれを用いる洗浄方法に関する。

0 [0002]

【従来の技術】シリコン半導体に代表される半導体素子は、その性能の、より高速化、高感度化、あるいは小型化等の市場ニーズに対応すべく高集積化し、その回路パターンの最小寸法も1KDRAMの10ミクロンメーターから4メガDRAMの0.8ミクロンメーターへと微細化し、さらには1ギガDRAMの0.15ミクロンメータへの微細化が予測されている。これら半導体素子は、シリコンウエハ等の基板の平滑化、清浄化の後、レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト除去、イオンドーピングによる半導体形成等の工程を複数回く

りかえし行うことによって製造される。

【0003】この半導体素子製造工程で、異物が基板や素子上に残留したまま作業すると、基板の格子欠損を生じたり、酸化膜の絶縁不良やエピタキシャル膜の異常突起や積層欠陥、あるいは配線の断線や、微粒子が配線間に入りショートやリークを起こす等のトラブルが発生し、品質不良や生産歩留まりの低下を引き起こす。このような傾向は、半導体素子の集積度が上がり、回路パターンが微細化すればするほど強く現れる。したがって、回路パターンの微細化に伴う製品の品質悪化や歩留まり低下を抑えるべく、前述した微細異物の新たな除去法の開発が強く望まれていた。

【0004】このような状況に対応すべく各種の異物除去方法が提案されている。その代表的な方法には1970年RCA社から提案された洗浄方法がある。その概略は、まずアンモニア水と過酸化水素の混合液でウエハを浸漬処理し、ついで塩酸と過酸化水素の混合液でウエハを浸漬処理するもので、これらの処理の前後で必要に応じフッ酸水溶液処理や純水処理を加えるというものである。

【0005】しかし、この方法は、エッチング等の力によりウエハの表面から各種の微粒子を離脱させることはできるが、離脱した微粒子の再付着を防止する力が弱いため必ずしも充分な除去性が得られない場合がある。そこで、複数の処理槽を用い、洗浄処理や後処理あるいはすすぎを行い、目標とする清浄度を得ようとする試みもあるが、必ずしも充分な洗浄性は得られていなかった。特に、油性汚れと微粒子との複合汚染物が付着した場合、その油膜によりエッチング能が妨げられるため、かかる複合汚染物の除去は極めて困難であった。

【0006】このような問題を解決すべく、種々の方法が提案されている。例えば特開平6-41770号公報には、洗浄液としての処理液に界面活性剤を添加して、処理液中の微粒子のゼーター電位を一定の値以下に維持する方法、特開平6-216098号公報にはEDTA等のキレート化剤を利用する洗浄方法、特開平7-62386号公報にはフルオロアルキルスルホン酸の三級アンモニウム塩を配合した洗浄剤組成物が開示されている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの洗浄 剤や洗浄方法を実施しても、微粒子除去、特に油性汚れが付着あるいは混在した場合の汚れの除去は充分ではなく、また界面活性剤の利用は、洗浄作業時や排水処理時に発泡し作業性を低下させるという新たな問題を発生させた。このため、半導体素子の製造に於ける洗浄のためのコストの増大、生産歩留まりの低下、生産性の低下の問題が依然として大きな問題となっていた。したがって、本発明の目的は、固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立 50

ちの少ない洗浄剤組成物を提供することにある。さらに 本発明の目的は、固体状微粒子や油性汚れの付着した半 導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの 少ない洗浄方法を提供することにある。

[8000]

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、固体状微粒子あるいは油性汚れの付着した固体状微粒子の除去性、洗浄性に優れかつ洗浄あるいは排水工程での泡立ちのすくない洗浄剤組成物及び洗浄方法を見出すべく検討の結果、極めて有効な洗浄剤組成物と洗浄方法を発明した。

【0009】即ち、本発明の要旨は、〔1〕 アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500~15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物、〔2〕 前記〔1〕記載の洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方20 法、に関するものである。

[0010]

30

【発明の実施の形態】本発明の洗浄剤組成物及び洗浄方法は、シリコンウエハ、化学半導体のウエハ、液晶パネルにおけるガラスパネル等の半導体基板に対して、及びかかる基板上に形成される半導体素子に対して適用される。

【0011】1. 洗浄剤組成物

本発明の半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物は、アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分(「モノマー成分A」とする。)とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500~15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる。前記ポリカルボン酸化合物を含有する洗浄剤組成物は、半導体基板及び半導体素子上の微粒子汚れの洗浄性に特に優れ、かつ使用時の泡立ちが少なく、洗浄作業性にも優れるものである。

【0012】モノマー成分Aの総使用量は、水溶性の低下による微粒子汚れの洗浄性の悪化を防止する観点から、全モノマー成分の使用量の20モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、80%以上が特に好ましい。

【0013】本発明におけるポリカルボン酸化合物としては、微粒子除去性の観点から、全モノマー成分のうちのアクリル酸とマレイン酸の占める割合が70モル%以上のものがより好ましい。その中でも、アクリル酸/マレイン酸のモル比が $9/1\sim5/5$ の場合が特に好ましい。

【0014】前記ポリカルボン酸化合物の重量平均分子 量は、充分な微粒子除去性を得る観点から、500以上

であり、1000以上がより好ましい。凝集性が現れ微粒子除去性が低下するのを防ぐ観点から、該重量平均分子量は15万以下であり、10万以下がより好ましく、5万以下が特に好ましい。

* 【0015】また、微粒子の洗浄性を向上させる観点から、モノマー成分として、さらに一般式(1): 【0016】 【化3】

$$CH_2 = C < \frac{R^2}{C - O - (AO) m - R^1}$$
 (1)

20

【0017】(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子数 $1\sim 1018$ の炭化水素基又は炭素原子数 $1\sim18$ のアシル基を示す。 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。A のはエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。M は $1\sim100$ の整数を示す。)で示される化合物(「モノマー成分B」とする。)を、全モノマー成分の使用量の $5\sim70$ モル%使用することが好ましい。

【0018】前記一般式(1)において、R¹ は直鎖であってもよく分岐鎖であってもよく、飽和であってもよく、で飽和であってもよく、芳香族環又は脂環族環を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

【0019】前記炭素原子数1~18の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2ーエチルへキシル基、デシル基、イソデシル基、トリデシル基、ステアリル基、オレイル基、ビニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、イソブチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、イソブチルフェニル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記炭素原子数1~18のアシル基の具体例としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ヘキサノイル基、オクチノイル基等が挙げられる。これらのうち、R¹は、微粒子除土性の観点から、水素原子又は炭素原子数1~8の炭化水素基が好ましい。

【0020】前記一般式(1)において、mはAOの付加モル数を示し、微粒子の除去性の観点から1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上が特に好ましい。また、微粒子の除去性の観点から100以下が好ましく、40以下がより好ましく、20以下が特に好ましい。mが2以上の場合、AOとしては、エチレンオキサイド・単独からなるものでも良く、プロピレンオキサイド 単独からなるものでも良く、両方が含まれていても良い。両方を含む場合、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドは、それぞれがランダムで結合していてもブロック状で結合していてもよいが、微粒子除去性の観点からは分子中のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのモル比は99/1~50/50が好ましい。

【0021】モノマー成分Bの使用量は、微粒子の除去性の観点から、全モノマー成分の使用量の5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、微 50

粒子の除去性の観点から、モノマー成分Bの使用量は、 全モノマー成分の使用量の70モル%以下が好ましく、 40モル%以下がより好ましい。

【0022】ポリカルボン酸化合物のモノマー成分とし て、さらに他の化合物を用いても良い。具体的には、ア クリル酸イソボルニル、アクリル酸メチル、アクリル酸 エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、 アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸アミノエチ ルエステル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリ ル酸ラウリル、アクリルアミド、2-アクリルアミドー 2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリル酸の誘導 体:メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタク リル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、 メタクリル酸アミノエチルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピ ル、メタクリルアミド、2-メタクリルアミド2-メチ ルプロパンスルホン酸、メタクリル酸プロピル、メタク リル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタク リル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸の誘導 体:エチレン、プロピレン、ブチレン、オクテン、ジイ ソブチレン、デセン等の炭素原子数2~18のオレフィ ン;スチレン、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0023】前記のポリカルボン酸化合物の対イオンは特に限定されないが、分子量300以下の含窒素系化合物が好ましい。例えば、アンモニア、アルキルアミン又はポリアルキルポリアミンにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加したモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、メチルプロパノールアミン、モノブタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等のアミノアルコール類:テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリン等の四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0024】本発明の洗浄剤組成物におけるポリカルボン酸化合物の量は、微粒子の除去性、低泡性等の特徴を発揮させる観点から、洗浄剤組成物の0.01重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましい。また、洗浄コスト、排水処理性等の観点から、15重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

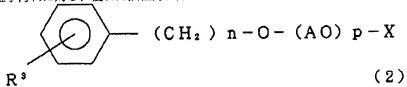
【0025】さらに本発明の洗浄剤組成物は、一般式

(2)で示される化合物及び/又は一般式(3)で示される化合物を含有してもよい。かかる化合物を含有する洗浄剤組成物は、微粒子除去性、低泡性等を損なうことなく、半導体基板、半導体素子等に対する洗浄成分の湿潤浸透性、油性汚れに対する洗浄性等が向上し、特に油性汚れの付着した微粒子汚れに対し、優れた油性汚れ除*

* 去性微粒子除去性等が得られる。

【0026】前記一般式(2)で示される化合物とは、 下式:

[0027] 【化4]



【0028】(式中、 R^3 は水素原子、炭素原子数1~5のアルキル基又は炭素原子数2~5のアルケニル基を示す。A のはエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。X は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又は炭素原子数1~4のアシル基を示す。R は0~2の整数を示す。R は1~8の整数を示す。)で示される化合物である。

【0029】前記一般式(2)において、R³ 水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基又は炭素原子数2~3のアルケニル基のものが洗浄性の観点から好ましい。また、R³ がアルキル基又はアルケニル基の場合、その炭素原子数が6以上のときは一般式(2)で示される化合物が発泡しやすくなるため好ましくない。(AO)の部分はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドをランダムで含んでいても良く、ブロックで含んでいても良い。Xは、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xは、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xは、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xは、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xは、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、以下の数が好ましい。Xは水素原子、炭素原子数1~2のアルキル基又は炭素原子数1~2のアシル基のものが洗浄性の観点からより好ましい。pはAOの付加モル数を示し、油性汚れに対する洗浄性の観点から1~8の整数であり、好ましくは2~6の整数である。

【0030】前記一般式(2)で示される化合物としては、具体的には、フェノール、メチルフェノール、イソプロピルフェノール、イソブチルフェノール、エチルフェノール、ビニルフェノール、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等のフェノール類やアルコール類にエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加されたアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。さらに、かかるアルキレンオキサイド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライドや酢酸等を反応させ、Xの部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(2)で示される化合物に含まれる。

【0031】一般式(3)で示される化合物とは、下式:

 $R^{5} - O - (AO) p - X$ (3)

(式中、 R^5 は炭素原子数 $1\sim6$ のアルキル基、炭素原子数 $2\sim6$ のアルケニル基又は炭素原子数 $1\sim6$ のアシル基を示す。A O はエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。X は水素原子、炭素原子数 $1\sim4$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim4$ のアシル基を示す。P は $1\sim8$ の整数を示す。P で示される化合物である。

【0032】一般式(3)において、発泡性を抑制する観点から R^5 の炭素原子数は 6 以下が好ましい。また、 R^5 は炭素原子数 $3\sim 6$ のアルキル基又は炭素原子数 $3\sim 6$ のアルケニル基が洗浄性の観点からより好ましい。 (A O) の部分はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドをランダムで含んでいても良く、ブロックで含んでいても良い。 X は水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、 X がアルキル基又はアシル基の場合、炭素原子数は 4 以下の数が好ましい。 X は水素原子、炭素原子数 $1\sim 2$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim 2$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim 2$ のアシル基のものが洗浄性の観点からより好ましい。 p は $2\sim 6$ の整数が好ましい。

【0033】一般式(3)で示される化合物としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、ビニルアルコール、1ープロペニルアルコール、1ーブテニルアルコール等のアルコールにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加されたアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。さらに、かかるアルキレンオキサイド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライドや酢酸等を反応させ、Xの部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、一般式

(3) で示される化合物に含まれる。

【0034】一般式(2)で示される化合物及び一般式(3)で示される化合物は発泡性が少ないため、得られる洗浄剤組成物の使用時の発泡を抑えることができる。そのため、本発明の洗浄剤組成物は作業性や排水処理性が良好なものであり、好ましい。

【0035】ポリカルボン酸化合物に、一般式(2)で 示される化合物及び/又は一般式(3)で示される化合 50 物とを併用する場合、それぞれの化合物の特徴が相乗的 に現れ、より良好な洗浄性が発揮される。

【0036】ここで、一般式(2)で示される化合物と一般式(3)で示される化合物との比率は特に限定されないが、重量比で、〔一般式(2)で示される化合物〕/〔一般式(3)で示される化合物〕が8/2~2/8の範囲が好ましい。

【0037】さらに本発明の洗浄剤組成物は、非イオン 界面活性剤を含有していても良い。かかる非イオン界面 活性剤を含有する洗浄剤組成物は、半導体基板又は半導 体素子に対する洗浄成分の浸透性、油性汚れに対する洗 10 浄性がより良好なものであり、結果として微粒子の除去 性、分散性等が向上されたものである。

【0038】かかる非イオン界面活性剤としては、例えば、下記の(a)群、(b)群又は(c)群の各群に含まれる化合物、さらには一般式(4)で示される化合物等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては一種を単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。次に(a)群、(b)群又は(c)群の各群に含まれる化合物の具体例を示す。

【0039】(a)群:炭素原子数7~22の炭化水素 20 基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルコールにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、炭素原子数1~22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアミンにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、並びに炭素原子数1~22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸にエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物。

【0040】(b)群:炭素原子数2~10の多価アル 30 コールにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、炭素原子数2~10のポリアミンにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、並びに炭素原子数2~10の多価脂肪酸にエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物。

【0041】(c)群:アルキルフェノール(但し、アルキル基の炭素原子数は6以上である。)にエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、スチレン化フェノールにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、ベンジル化フェノールにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、並びにナフトールにエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドが付加された化合物。

【0042】さらに、(a)群、(b)群及び(c)群に含まれる化合物に、例えば炭素原子数1~4のアルキレンクロライドや炭素原子数1~4の脂肪酸等を反応させ、その末端部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、ここでいう非イオン界面活性剤に含まれる。

【0043】一般式(4)で示される化合物を含有してなる本発明の洗浄剤組成物は油性汚れの除去性が優れたものであり、特に油性汚れの付着した微粒子の除去性が良好なものである。

[0044] 一般式 (4) で示される化合物とは、 $R^7 - O - (AO) r - X$ (4)

(式中、 R^7 は炭素原子数8~18のアルキル基、炭素原子数8~18のアルケニル基、炭素原子数8~18のアシル基又は炭素原子数14~18のアルキルフェノール基を示す。A Oはエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを示す。X は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又は炭素原子数1~4のアシル基を示す。r は3~35の整数を示す。) で示される化合物である。

【0045】前記一般式(4)において、 R^7 は炭素原子数8~14のアルキル基、炭素原子数8~14のアルケニル基、炭素原子数8~14のアシル基又は炭素原子数14~16のアルキルフェノール基が洗浄性の観点から好ましい。(AO)の部分はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドをランダムで含んでいても良く、ブロックで含んでいても良い。

【0046】 Xは水素原子、炭素原子数 $1\sim2$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim2$ のアシル基が好ましい。 r は洗浄性の観点から $6\sim2$ 5の整数がより好ましい。また、(AO) の部分がエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの比がモル比で $9/1\sim5/5$ の範囲のものは泡立ちが少なく好ましい。

【0047】前記一般式(4)で示される非イオン界面活性剤としては、具体的には、2ーエチルへキサノール、オクタノール、デカノール、イソデシルアルコール、トリデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等のアルコール類、フェノール類等にエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを付加した化合物等が挙げられる。さらに、かかるアルキレンオキサイド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライド、酢酸等を反応させ、Xの部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(4)で示される非イオン界面活性剤に含まれる。

【0048】また、一般式(2)で示される化合物、一般式(3)で示される化合物、非イオン界面活性剤といった成分が洗浄剤組成物に含有されている場合、洗浄剤組成物中のかかる成分の総含有量は特に限定されるものではなく、被洗浄物を洗浄する際にかかる本発明の洗浄剤組成物を適宜希釈して用いることができる。

【0049】本発明の洗浄剤組成物は、その洗浄目的に対応して、洗浄剤組成物のpHが適宜調整されても良い。金属不純物をより効果的に除去する観点から、本発明の洗浄剤組成物は酸性のものが好ましい。具体的に

は、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、蟻酸及び酢酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種をさらに含有し、その p Hが 0. $1\sim6$ の洗浄剤組成物が好ましい。この場合、洗浄剤組成物の p Hは $1\sim3$ がより好ましい。

【0050】また、微粒子をより効果的に除去する観点からは、本発明の洗浄剤組成物はアルカリ性のものが好ましい。具体的には、アンモニア、アミノアルコール、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリン及び水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有し、そのpHが8~14の範囲の洗浄10剤組成物が好ましい。この場合、洗浄剤組成物のpHは10~13がより好ましい。

【0051】アミノアルコールとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルジプロパノールアミン、メチルジプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等が挙げられる。かかるアミノアルコールは単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。

【0052】本発明の洗浄剤組成物は本発明の特性を損なわない範囲で、シリコン系の消泡剤やEDTAのようなキレート剤、アルコール類、グリコールエーテル類、防腐剤、酸化防止剤等を配合できる。

【0053】本発明の洗浄剤組成物は半導体素子や半導体基板の製造工程のいずれの工程で使用しても良い。例示すれば、シリコンウエハのラッピングやポリシング工程後の洗浄工程;半導体素子製造前の洗浄工程;半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチ30ング後、ウェットエッチング後、ドライアッシング後、レジスト剥離後、CMP処理前後、CVD処理前後等の洗浄工程;TFT型液晶表示板等の半導体素子製造工程で使用することができる。

【0054】本発明の洗浄剤組成物は、上記の各成分を混合すること等により容易に調製することができる。

【0055】2. 洗浄方法

本発明の洗浄方法は、本発明の洗浄剤組成物を用いて、 半導体基板又は半導体素子を洗浄する方法である。本発 明の洗浄剤組成物を用いて洗浄する際、1)ポリカルボン酸化合物、2)一般式(2)で示される化合物、3)一般式(3)で示される化合物、及び4)非イオン界面活性剤の総含有量が、微粒子除去性、洗浄性等の観点から $0.01\sim20$ 重量%で洗浄を行うことが好ましく、 $0.01\sim20$ 重量%で洗浄を行うことがより好ましく、 $0.05\sim10$ 重量%で洗浄を行うことがさらに好ましく、 $0.1\sim5.0$ 重量%で洗浄を行うことが特に好ましい。

【0056】本発明に用いることのできる洗浄手段としては特に限定されるものではなく、、浸漬洗浄、揺動洗浄、スピンナー等の回転を利用した洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレー洗浄及び超音波洗浄、ブラシ洗浄等の公知の手段を用いることができる。かかる洗浄手段は単独で実施しても良く、複数を組み合わせて実施しても良い。また、半導体基板又は半導体素子は、一回の洗浄操作で一枚ずつ洗浄しても良く、複数枚数を洗浄しても良い。また、洗浄の際に用いる洗浄槽の数は1つでも複数でも良い。洗浄時の洗浄剤組成物の温度は特に限定されるものではないが、20~100℃の範囲が安全性、操業性の点で好ましい。

[0057]

【実施例】つぎに、本発明を実施例及びに基づいてさら に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例等に限定されるものではない。

【0058】実施例1~19、比較例1~4

1. 汚染液の調製

2リットルのビーカーに研磨粒子及びシリコンウエハの摩耗粒子を想定したシリカ粒子(粒径 0.5~2 μ m)を、1500mLの超純水に2重量%となる量分散させ、汚染液(A)を調製した。次に汚染液(A)に機械油ミストを想定したオレイン酸ブチルエステルを1.0g加え、汚染液(B)を調製した。

【0059】2. 洗浄剤組成物・洗浄液の調製表1及び表2に示す化合物を用いて、表3~表5に示す組成(数値は重量%)の洗浄剤組成物を調製した。

[0060]

【表1】

ड	使用モノマー成分	反応モル比	重量平均分子量	対イオン	,
A	アクリル酸	1	3,000	アンモニア	13
В	アクリル酸		30,000	アンモニア	
ပ	メタクリル酸	1	70,000	3141-1122	
Q	マレイン酸	ı	700	アンモニア	
Œ	799ル酸/799ル酸(BO)。エステル	7/3	7, 000	アンモニア	
ĽĽ,	7クリル酸 / 7クリル酸 (BO) 20メチルエーテルエステル	9/1	7, 000	アンモニア	
G	7994酸/7994酸(BO)101774	9/1	5, 000	アンモニア	
E	7991k酸 / 19991k 酸 (PO)2(BO)10 1AFk	8/2	4,000	1514-1411z	
_	799年酸/79947ミド /799年酸 (PO)。 1.15年	3/6/1	10,000	アンモニア	
ה	メタクリル 酸ノメタクリル酸ジメチルアミノエステル/アクリル酸ラウリルエステル	6/3/1	20,000	カウリカム	
×	アクリル酸/マレイン酸	7/3	4, 000	TMAH	
	マレイン酸/炭素原子数5~8のaオレフィン	1/1	3,000	アンモニア	
×	7クリル酸ノ メタクリル 酸ノ2-メタクリルアミド-2-メチルプロバンスルホン酸	5/4/1	7,000	トリエタノールアミン	-
×	アクリル酸	1	200, 000	アンモニア	
>-	マレイン酸	1	300	アンモニア	
2	メタクリル酸/アクリル酸メチルエステル	1/9	5, 000	アンモニア	14

TMAH:テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド

[0061]

表 2

化合物	一般式	
1	(3)	CH ₃ (CH ₂) ₃ O (EO) ₂ H
2	(3)	C ₂ H ₆ O (EO) ₄ COCH ₈
3	(3)	CH ₃ (CH ₂) ₅ O (PO) ₂ (EO) ₄ H
4	(2)	○ O — (EO) 3 H
5	(2)	CH ₂ O (EO) ₂ H
6	(2)	CH3 (CH2) 3 — O (EO) 8 H
7	(2)	○ CH₂ O (EO) 4 CH₃
8	(4)	CH ₃ (CH ₂) 7 O (EO) 8 H
9	(4)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ O (EO) ₁₃ H
1 0	(4)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ O (PO) ₄ (EO) ₁₅ H
1 1	(4)	CH_3 (CH_2) 7 $CH=CH$ (CH_2) 7 O (EO) 85 H
1 2	(4)	CH_3 $(CH_2)_8$ \longrightarrow O $(EO)_{20}H$
1 3		$(\bigcirc - CH_2 - CH_2) = - \bigcirc - O (EO)_{20}H$ $n = 1. 5$
1 4	(4)	CH ₃ (CH ₂), O (EO) ₁₅ C ₂ H ₅
1 5		CH_3 $(CH_2)_{11}N$ $(EO)_mH$ $n+m=15$
1 6		HO (PO) 15 (EO) 20 H

注) EO:エチレンオキサイド

PO:プロピレンオキサイド

17 表 3

化					3	E H	i Ø	Ì				
化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Α	100	-		1	_	Ŀ		25	ı	-	50	
В	_	_	_		_	50	_	_	-	50	_	50
С		100	_	_	1		1	-	Ī	1	_	_
D	_	_	_	_	_	25	1	1	-		_	_
E	_	_	100		_	_	-		50		-	_
F		_	_	-	_	1		25		-	1	
G			_	100	_		_	-	1	_	_	-
Н	_	-			_	_	50	1	50		_	
I	_	_	_	_	-	_	1	25	-		_	_
J	_	_	_	_		_	25		1	_		_
К	_	_	-	_	100		_	25			_	_
L	_	_	_	_	_	25	_	-				_
M	_	_	-	_	_		25	_	_		_	
1	_	_	-	_	_		_	_		50	_	-
5	-		-				-				50	_
10	_	_	_	-		_		_	_	_	_	50

【0063】 【表4】

化			実	施	例.		
合物	13	14	15	16	17	18	19
Α		20			_	20	1
В	1	20	_	_	-	1	1
С	_		-	_	_	20	1
D	_	_		20	1	1	1
E	25	_	-	_	-	į	15
Н	25	_		_	10	_	-
J	-	_			10	_	_
K	-	_	25	-	-	_	15
L	_	-	25	_	-		
М	-	_	_	-	25	1	-
1	_	_	_	25		10	-
2	25	_		_			10
3	-	20	_	_	_	10	_
4	25	-	_		_	_	10
5	_	_	_	_		20	_
6	_	20		25			10
7	_	20				20	_
8	-		20			_	
9	_	_					10
10	_	_	10	_	_	_	20
11	_		_	10	_		_
12		_	_	20		_	
13	_	_	20	_	_	_	_
14		_	_		25		10
15	_	_		_	15	_	-
16	_	_			15	_	_

【0064】 【表5】 表 5

化合物		比喇	文 例		
易	1	2	3	4	
X	100	_			
Y		— 100		-	
Z	_		100		
12		_	_	100	

10 【0065】次いで、洗浄剤組成物を希釈して洗浄液 (1)、洗浄液(2)及び洗浄液(3)を調製した。具 体的には次の通りである。

【0066】(1):洗浄剤組成物を純水で希釈後、アンモニア水又は塩酸でpHを7.5に調整して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量(重量%)は表6~表11に示される通りである。ここで総含有量が0重量%の洗浄液は、洗浄剤組成物を用いず、純水とアンモニア水でpHを7.5に調整したものである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法Φで洗浄液(1)として使用した。【0067】(2):pHを11にしたアンモニア水

【0067】(2):pHを11にしたアンモニア水に、洗浄剤組成物を添加して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量(重量%)は表6~表11に示される通りである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法②で洗浄液(2)として使用した。

【0068】(3): pHを2の塩酸水溶液に、洗浄剤組成物を添加して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量(重量30%)は表6~表11に示される通りである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法❸で洗浄液(3)として使用した。

[0069]

【表6】

21 表 6 テストピース 1 に対する洗浄性

	総含有量				実	施	例			
	(重量%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
洗	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法①	0. 1	79	78	85	83	78	78	81	81	83
色	1. 0	91	90	96	95	90	91	93	94	95
	5. 0	99	99	99	99	99	99	99	99	99
	15.0	99	99	99	99	99	99	99	99	99
洗	0	0	0	0	0	0	0	0	0	.0
洗净方法②	0.01	75	74	80	81	74	75	79	79	80
法②	2. 0	96	94	98	97	95	96	97	97	97
洗	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法③	0.05	73	72	78	77	73	71	76	76	78
法	10.0	99	99	99	99	99	99	99	99	99

[0070]

* * 【表 7 】 表 7 テストピース 1 に対する洗浄性

	総含有量		Ť		実	施	例		
	(重量%)	10	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7
洗	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法①	0. 1	77	76	77	79	77	76	73	77
盛	1. 0	89	88	88	89	88	87	82	88
	5. 0	98	97	97	98	97	97	93	97
	15.0	99	99	99	99	99	99	99	99
洗	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法の	0.01	71	70	71	73	71	71	65	70
伍包	2. 0	93	92	93	94	92	9 3	89	92
洗	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法③	0.05	71	70	70	72	70	71	68	70
3	10.0	99	99	99	99	99	99	98	99

【0071】 【表8】

23 表 8 テストピース 1 に対する洗浄性

*【0072】 【表9】

	総含有量	実施例	n]		比(文例	
	(重量%)	18	19	1	2	3	4
洗	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法①	0. 1	77	75	0	0	0	0
(T)	1. 0	87	84	0	0	0	5
	5. 0	96	94	10	20	0	10
	15.0	99	99	15	30	5	25
洗	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法②	0.01	70	67	0	0	0	0
(2)	2. 0	91	91	10	15	0	10
洗	0	0	.0	0	0	0	0
洗净方法③	0.05	70	69	0	0	0	0
图	10.0	99	99	13	23	0	20

表 9 テストピース2に対する洗浄性

	総*	棋対				5	E A	E 8	ij			
	含有量	除去 (X)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
洗	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法①		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1		粒子	77	75	82	81	76	75	78	79	80	90
	1.0	油分	35	30	55	50	31	32	49	48	50	93
	0. 1	粒子	63	60	70	71	61	61	67	67	69	78
洗	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法②		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2.0	粒子	85	83	91	90	84	84	88	87	88	93
	2.0	油分	41	36	65	62	39	38	55	58	60	100
	0. 1	粒子	68	65	79	76	67	65	67	72	88	89
洗	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法③		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3		粒子	84	81	90	88	82	82	86	86	88	98
	5.0	油分	32	28	47	45	27	28	40	43	45	100
	0.1	粒子	55	52	70	68	53	54	63	6 5	67	73
洗净	0	mL**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法①	1.0	mL**	0	0	1	1	0	0	0	0	0	2

*:重量%;**:発泡量

25 表 10 テストピース2に対する洗浄性

	格.	相対				実	施	例			
	総含有量	除去(%)	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	17	18	19
洗	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法①		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田		粒子	91	90	90	91	90	85	90	88	90
	1.0	油分	95	100	99	98	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	79	77	78	79	77	73	78	76	78
洗	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法②		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
法②		粒子	94	94	93	94	94	89	93	90	92
	2.0	油分	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0. 1	粒子	80	81	81	80	81	76	80	79	80
洗	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法③		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
西		粒子	98	97	98	98	98	96	97	96	98
	5.0	油分	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	74	74	74	73	73	70	72	72	73
洗净	0	mL**	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗净方法①	1.0	mL**	2	7	2	1	25	26	27	2	25

*:重量%;**:発泡量

【0074】 【表11】

27 表 11 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量	相対 除去率 (%)	比 較 例			
	(重量%)		1	2	3	4
洗净方法①	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	1. 0	粒子	0	0	0	23
		油分	25	30	20	100
	0. 1	粒子	0	0	0	7
洗净方法②	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	2. 0	粒子	0	10	0	30
		油分	31	33	25	100
	0. 1	粒子	0	0	0	15
洗净方法①	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	5. 0	粒子	0	10	0	27
		油分	27	30	15	100
	0. 1	粒子	0	0	0	0
洗浄方法①	0	発泡量 (m L)	0	0	0	0
	1. 0	発泡量 (m L)	0	0	0	28

【0075】3. すすぎ液の調製 すすぎ液としては超純水を使用した。超純水1500m Lの入ったビーカーを2つ用意した。

【0076】4. 洗浄性評価方法

(1) テストピース1に対する洗浄性

マグネチックスターラーで、シリカ粒子を均一分散させながら50℃に保った汚染液(A)中に、直径10cmのシリコンウエハを5分間浸漬し、ウエハを汚染した。

【0077】汚染されたウエハを、以下の洗浄方法^①、 洗浄方法^②又は洗浄方法^③のいずれかの方法で洗浄し た。

【0078】洗浄方法**①**:汚染されたウエハを、60℃に保った洗浄液(1)中に浸漬し、30秒間超音波(3 40 8 K H z)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0079】洗浄方法②: 汚染されたウエハを、60℃に保った洗浄液(2)中に浸漬し、30秒間超音波(38KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0080】洗浄方法③:汚染されたウエハを、30℃に保った洗浄液(3)中に浸漬し、30秒間超音波(38KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0081】このようにして洗浄されたウエハを60℃に保ったすすぎ液中に浸漬し、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間すすいだ。ビーカーを替えてこの操作をもう1回行った。

【0082】テストピース1に対する洗浄性は、次のように評価した。

【0083】すすぎを終えたウエハの乾燥後、ウエハ表面に残留する粒子数を顕微鏡で観察して数え、次式から相対粒子除去率(洗浄性)を求めた。

10 【0084】相対粒子除去率(%)=〔(対照洗浄液使用時の粒子数一洗浄液使用時の粒子数)/(対照洗浄液使用時の粒子数)]×100 結果を表6~表8に示す。

【0085】(2)テストピース2に対する洗浄性テストピース1に対する洗浄性試験と同様の方法で、シリコンウエハを汚染液(B)で汚染し、汚染されたウエハの洗浄、洗浄されたウエハのすすぎを行った。テストピース2に対する洗浄性の評価は、テストピース1に対する洗浄性の評価と同様にして行った。

20 【0086】また、すすぎを終えたウエハの乾燥後、ウエハ表面に残留する有機物を溶剤で抽出し、堀場OCMA油分分析計でその有機物量を測定し、次式から相対油分除去率(洗浄性)を求めた。

【0087】相対油分除去率(%)=〔(対照洗浄液使用時の有機物量一洗浄液使用時の有機物量)/(対照洗 浄液使用時の有機物量)〕×100

【0088】ここで「対照洗浄液」とは、洗浄方法**①**においては、純水とアンモニア水からなる p H 7.5 の液体であり、洗浄方法**②**においては、 p H が 1 1 のアンモ30 ニア水であり、洗浄方法**③**においては、 p H が 2 の塩酸水溶液である。

【0089】また、テストピース2の洗浄性試験において、洗浄液の起泡性についても次のようにして試験を行った。

【0090】50mLの目盛り付きシリンダーに、洗浄方法①で洗浄液として用いる洗浄剤組成物を20mL入れ、30℃に保温後、10回上下に振とうし、10秒間 静置後の泡の体積を測定した。

【0091】結果を表9~表11に示す。

【0092】実施例1~19の洗浄剤組成物はいずれも、比較例1~4の洗浄剤組成物に比べ良好な微粒子洗浄性を示した。さらに一般式(1)で示されるモノマーを用いて得られるポリカルボン酸化合物を用いた実施例3、4及び9の洗浄剤組成物は、より良好な微粒子洗浄性を示し、起泡性が極めて少なかった。さらに、一般式(2)又は(3)で示される化合物を洗浄剤組成物中に含む実施例10、11、13、14、及び18の洗浄剤組成物は、泡立ちが少なく、かつ油性汚れの付着した微粒子に対し優れた洗浄性を示した。

50 【0093】また、非イオン界面活性剤を添加した実施

例12、15~17及び19の洗浄剤組成物は、さらに 良好な微粒子洗浄性を示した。また、微粒子と油分とで 汚染したウエハの微粒子除去性を調べることで、非イオ ン界面活性剤の併用効果がより明確に現れた。

【0094】エチレンオキサイドとプロピレンオキサイ 使用して洗浄すドとを付加した非イオン界面活性剤は低泡性である(実施例12)。また、pHが酸性でもアルカリ性でも良好 海、除去するこな洗浄性を示した。このことから、本発明の洗浄剤組成 まり及び品質等物の組成を適宜調整することにより、洗浄時における洗 の発泡性が低い浄性と発泡性の兼ね合いに応じた洗浄剤組成物を得るこ*10 を損なわない。

*とができる。 【0095】

【発明の効果】特定のポリカルボン酸化合物を含有することを特徴とする洗浄剤組成物及びその洗浄剤組成物を使用して洗浄することにより、半導体素子の製造工程において素子表面に付着した微粒子等の異物を効率良く洗浄、除去することができ、製造された半導体素子の歩留まり及び品質等の向上に寄与する。また、洗浄剤組成物の発泡性が低いため、洗浄における操業性や排水処理性

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

HO1L 21/304

6 4 7

FΙ

HO1L 21/304

647A